

激光诱导硅表面化学反应形成 Ni-SiO₂-Si 的准 MOS 结构膜*

陆雪标 张 杰 潘世民 邱明新

邹惠良

(上海市激光技术研究所)

(上海测试技术研究所)

提要: 本文报道用激光诱导表面化学反应沉积金属膜的一种新实验结果。用 CW CO₂ 激光诱导硅片表面的 Ni₂O₃ 与硅片衬底反应沉积镍膜, 一步形成 Ni-SiO₂-Si 的准 MOS 结构。用多种表面分析方法对膜层的成份、性能进行测试分析, 并讨论了膜的生长机制。

关键词: 表面化学, 准 MOS 结构

Ni-SiO₂-Si quasi MOS structural film formed by laser-induced surface chemical reaction

Lu Xuebiao, Zhang Jie, Pan Shiming, Qiu Mingxin
(Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai)

Zou Huiliang
(Shanghai Institute of Measuring Technology, Shanghai)

Abstract: New experimental results of depositing metal film by laser-induced surface chemical reaction is reported. By CW CO₂ laser illumination, the reaction between Ni₂O₃ on silicon surface and silicon substrate was induced, Nickel film was deposited on silicon surface, and a quasi MOS structural film of Ni-SiO₂-Si was formed by one step treatment. AES, X-ray diffraction, RBS, square resistance meter etc. were taken to analyze the composition and the characteristics of the film and the mechanism of its growth was discussed.

Key words: surface chemistry, quasi MOS-structure

一、引 言

半导体表面的难熔金属膜由于其高的热稳定性, 低的电阻率且不受电迁移的影响, 因而在大规模集成电路工艺中得到了广泛应用, 如用它来制作欧姆接触、电路布线、代替多晶硅作为栅极等^[1,2]。沉积金属膜的常见工艺有: 高真空蒸发、高真空溅射和化学气相沉积(CVD)等。近年来, 利用激光在半导体表面沉积难熔金属膜的研究已取得很大的进展, 可分为激光化学气相沉积、液相沉积和固相沉积^[3,4]。在激光诱导铝热还原反应、固相沉积金属膜时, 由于铝热反应

收稿日期: 1989年2月27日。

* 本课题为国家自然科学基金资助项目。

在瞬间释放出大量的热量,常使硅片表面熔化,基片受到损伤,同时易混进如 Al_2O_3 等反应杂质,影响膜层质量。

本文采用一种简易的、用激光诱导硅片表面催化还原镍的新方法,在固相反应中沉积镍膜,一步形成 $\text{Ni-SiO}_2\text{-Si}$ 的准 MOS 结构膜。省去了铝还原剂,从而降低了反应时的温度。膜层的粘附性能很好,面积约 30 mm^2 。

二、实验及实验装置

实验装置如图 1 所示。1 为最大输出功率为 35 W 的 CW CO_2 激光器; 2 为斩波器,用于改变激光器的平均输出功率; 3 为锗片; 4 为 He-Ne 激光器,经锗片 3 反射与 CO_2 激光束共光路,用于瞄准样品沉积部位; 5 为全反镜; 6 为锗窗片; 7 为玻璃反应池; 8 为硅片,上面有一层 Ni_2O_3 粉末; 9 为 x - y 平台,可作三维调节; 10 为真空泵,通过活塞与反应池相联; 11 为光学高温计,用于测量反应时的表面温度。

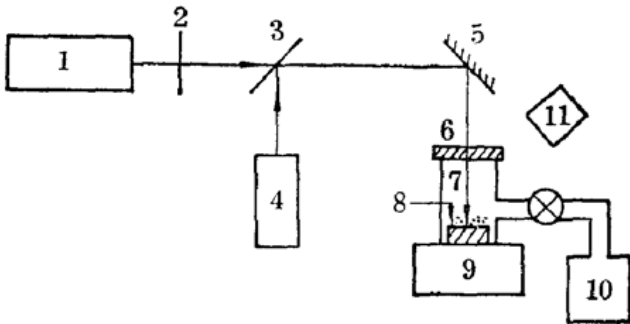


图 1 实验装置

实验中所用基片是 N 型(111), 单晶抛光硅片, 电阻率 $\rho = 80\ \Omega \cdot \text{cm}$, 实验前对硅片进行仔细的化学清洗。先用有机溶剂洗去表面油污, 再用王水煮沸 10 分钟, 经蒸馏水冲洗后用 1:10 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$) 的氢氟酸稀溶液泡去硅片表面的天然氧化层, 再用蒸馏水冲洗数次, 吹干待用。实验过程

中, 反应池与真空泵始终相通, 使反应池内的真空度保持在 10^{-3} Torr 量级, 激光器的平均输出功率为 30 W, 硅片表面 Ni_2O_3 粉末层的厚度约为 0.5 mm。在激光辐照下, Ni_2O_3 对 10.6 μm 的 CO_2 激光有强烈的吸收^[5], 升温至白热状态, 用光学高温计测得反应时粉末层的表面温度 $T_s = 1250^\circ\text{C}$, 激光辐射时间为 10 分钟。经激光照射后的硅片, 先用刷子刷去表面反应后的杂质, 然后用化学试剂进行表面清洁处理, 在硅片表面激光辐照处出现一层均匀、牢固的银黄色镍膜, 其复盖面积约为 30 mm^2 。

三、测试结果与分析

本文用俄歇电子能谱仪 (AES)、卢瑟福背散射技术 (RBS)、X 射线衍射和扫描电子显微镜 (SEM) 等表面分析方法对沉积镍膜后的硅片进行了测试分析, 结果表明, 硅片表面的膜层呈 $\text{Ni-SiO}_2\text{-Si}$ 的准 MOS 结构。

AES 方法适用于表面层元素组成的定性和定量分析, 结合离子溅射刻蚀技术, 可对表层元素组成作三维分布分析。本文用 AES 对沉积的膜层作成份深度分布分析。图 2 是 AES 结合 Ar^+ 溅射刻蚀测得的膜层成份的深度分布。 Ar^+ 的蚀刻速率约为 15 nm/min 。由图可知, 在表层存在大量的镍, 其纵向分布较为平整, 厚度约为 100 nm。在镍膜层与硅衬底之间有明显的界面互扩散, 且在镍与硅的界面处有一个氧元素分布的峰值。其厚度为几十 nm。

离子背散射技术是用一定能量的高能 α 粒子垂直入射到被分析的样品表面, 入射到固体

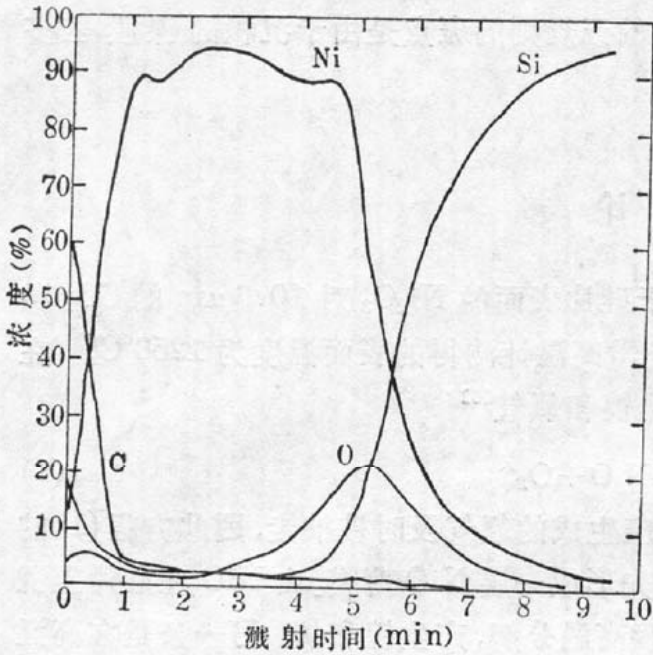


图 2 膜层的深度 AES 谱(Ar⁺刻蚀速率 15 nm/min)

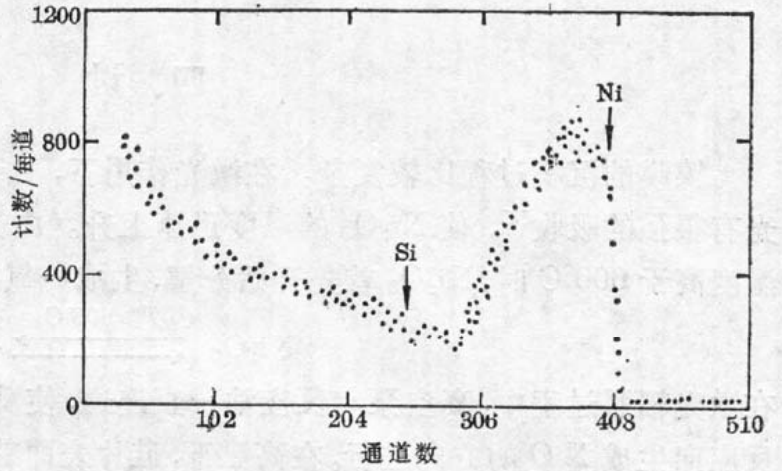


图 3 膜层的 RBS 谱

测试条件: 散射离子(He⁺)的能量为 2.0 MeV; 散射离子总电量为 3 μC; 散射角为 165°; 样品转动角为 0°

内部的 α 粒子受到晶格原子的散射而改变运动方向, 部分 α 粒子沿与入射方向成一定角度的方向返回逸出表面, 通过分析这些返回的 α 粒子的能量分布, 可获得诸如表面薄膜元素、膜层厚度及界面扩散反应等信息。图 3 是样品的 RBS 谱图, 在谱图的高能区域是镍原子的散射信号。散射信号很强, 说明表层有大量的镍原子存在。在谱图的低能区域的散射信号是 α 粒子透过表面镍膜进入基底硅晶格的散射。在镍与硅的散射信号之间, 散射 α 粒子能量分布连续, 没有间断, 说明镍与硅之间结合良好, 并存在相互扩散, 这些与 AES 的测试结果一致。但在高能区, 被镍原子散射的 α 粒子的能谱中没有出现台阶分布的能谱信号, 说明镍与硅没有反应形成固定相的金属硅化物。从图 2 可知, 这是由于在镍和硅的界面存在大量的氧, 在界面的硅原子优先同氧结合的缘故。

本文还用 X 射线衍射对硅片表面的膜层进行了物相分析。图 4 是 X 射线衍射谱图。结果表明, 沉积的镍膜呈多晶, 有(200)和(111)两种晶面取向。谱图中除了衬底(111)单晶硅片的衍射峰外还有一个很强的 SiO₂(110)晶面的衍射峰, 没有发现 SiO₂的其它晶面的衍射信号, 同时也没有硅化镍的信号。后者与 RBS 的测试结果一致。

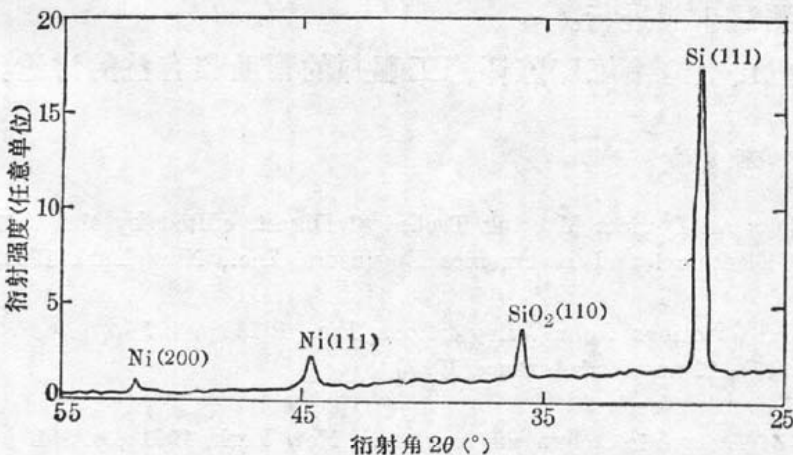


图 4 膜层的 X 射线衍射谱

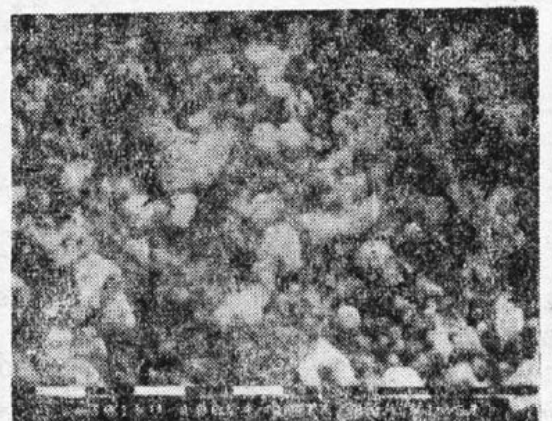
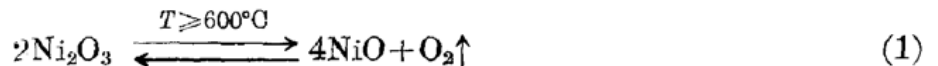


图 5 镍膜的扫描电镜(SEM)照片(放大倍数 10⁴)

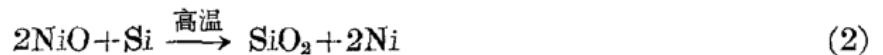
图 5 是镍膜的扫描电镜 (SEM) 照片。图中出现的无规则的斑点是由于沉积的镍膜呈多晶。其晶粒大小在 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间不等。

四、讨 论

镍膜的沉积过程比较复杂。在激光作用下, 由于硅片表面的 Ni_2O_3 对 $10.6 \mu\text{m}$ 的 CO_2 激光有很强的吸收^[5], 使 Ni_2O_3 的温度迅速上升。由光学高温计测得的表面温度为 1250°C 。在温度高于 600°C 时, Ni_2O_3 首先开始分解, 生成一氧化镍和氧气^[6]



在激光辐照过程中, 真空泵与反应池一直连通, 使反应生成的氧气及时被抽走, 因此方程 (1) 的反应向生成 NiO 的方向进行。在高温下, 硅片表面首先形成一层 NiO 薄膜。由 NiO 在硅片上沉积金属镍膜的反应途径有两条: 一是通过 NiO 的直接高温分解, 产生镍和氧; 另一条是在高温下硅片表面的还原反应形成镍和二氧化硅。根据 NiO 的自由能和温度的关系曲线^[7], 可知在常压下 NiO 的分解温度在 2000°C 以上。气压降低时可使氧化物的分解温度降低, 在气压为 10^{-6}atm 时, NiO 的分解温度为 1350°C 。本实验中反应池的气压在 10^{-3}Torr 以上, 所以要使 NiO 分解, 温度需在 1350°C 以上, 而用光学高温计测得的反应时的最高温度为 1250°C , 所以 NiO 的直接分解的可能性不大。在同样的条件下, 用石英基片代替硅片时, 经激光辐照后, 沉积在石英表面的薄膜用 XPS 分析表明是一层 NiO 膜, 没有金属镍的信号。所以实验中沉积镍膜的过程是 NiO 在硅片表面的高温催化还原



根据图 2 AES 谱图中, 在镍与硅衬底界面处出现的氧原子浓度分布的峰值和图 4 X 射线衍射谱图中得到的 SiO_2 的衍射峰, 我们认为硅片表面沉积的膜层结构为: 基底为单晶硅, 最上面是金属镍, 镍与硅界面处出现的氧以 SiO_2 的晶体形式存在于镍与硅之间, 并在 Ni-SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 两个界面处都有界面互扩散, 整个膜层类似于 MOS 结构。用方块电阻仪测得该结构膜层的方块电阻为 1Ω 。

该准 MOS 结构膜层的直流反向 $I-V$ 曲线, 在电压较低时, 反向电流很小, 在偏置电压超过 5V 后, 电流随电压指数上升, 电压降低时, 电流随电压原路返回, 曲线的重复性很好。由于条件所限, 对 MOS 结构的动态 $C-V$ 性能测试未能进行。

感谢中科院上海冶金所林成鲁副研究员、上海冶炼厂陈怀德工程师的帮助和有益的讨论。

参 考 文 献

- 1 P. A. Gargini, I. Beignglass, International Electron Devices Meeting Technical Digest, edited by the 1981 IEDM Conference Committee, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., New York 1981, p. 1
- 2 J. M. Pout *et al.*, Thin Films-Interdiffusion and Reactions, John Wiley & Sons, Inc., 1978, p. 407
- 3 F. Micheli, I. W. Boyd, *Opt. & Laser Tech.*, **19**(1), 19 and its reference(1987)
- 4 I. Ursu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**(8), 3110(1987)
- 5 R. A. Nyquist, R. O. Kagd, *Infrared Spectra of Inorganic Compound*(Academic, New York, 1971), p. 321
- 6 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编, 试剂手册(上海科学技术出版社, 1963), p. 492
- 7 A. J. Martin *et al.*, *Thin Solid Films*, **2**, 253(1968)